# Zur Kenntnis der neo-Truxinsäure und über den Abbau der δ-Truxinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ernst Asbrand

aus Hannover.

1931.

# Zur Kenntnis der neo-Truxinsäure und über den Abbau der δ-Truxinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Ernst Asbrand

aus Hannover.

1931.

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Meiner lieben Mutter.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

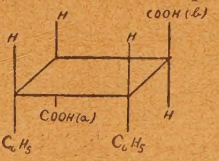
## Theoretischer Teil.

### I. Zur Kenntnis der neo- Truxinsäure.

Durch die früheren Arbeiten [1]) über die neo- Truxinsäure wurde deren Konfiguration sichergestellt. Es handelt sich um eine Diphenyl-cyclobutan-dikarbonsäure, welche die beiden Phenyle und ein Carboxyl auf der einen Seite der Cyclobutanringebene enthält. Auf Grund der nahen Zusammenhänge mit der β-Truxinsäure, die auch in dieser Arbeit wiederholt zu Tage traten und an gegebener Stelle erwähnt wurden — Entstehung der cis-Form durch Anhydrid- oder Imidbildung bei gleicher Stellung der Phenylgruppen, Rückumlagerung in die zugehörige trans-Form bei hoher Temperatur [2]) — wurden von Stoermer und Laage [3]) zum Vergleich der beiden Säuren die Ester, Amide und Ammonsalze hergestellt.

Ein Blick auf die Formel zeigt aber, daß die neo- Truxinsäure 2 Reihen strukturisomerer Halbester, Halbamide usw. bilden muß, da sie unsymetrisch gebaut ist. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, diese Halbderivate darzustellen, um auch auf diesem Wege die Richtigkeit der neo-Truxinsäureformel zu bestätigen und die Grundlagen zu schaffen für eine spätere Arbeit über den Abbau und Ringverengerung dieser neo-Säure-derivate.

Zur Unterscheidung der beiden Reihen wurden willkürlich die Indices **a** und **b** eingeführt, wobei als **a** Derivate diejenigen bezeichnet wurden, deren charakteristische Gruppe mit den Phenylen auf einer Seite der Ringebene liegt, während bei der **b**-Reihe dieselbe Gruppe isoliert auf der anderen Seite sich befindet.




Als das bei weitem ergiebigste und einfachste Verfahren zur Umlagerung der β- in die neo- Truxinsäure erwies sich das Erhitzen von β-Truxinsäure mit Wasser unter Druck [4]). Es konnte so 25% neo-Truxinsäure erhalten werden, eine Ausbeute, die bei den anderen noch möglichen Umlagerungsverfahren (Pyridin, Ammoniak) nicht erreicht werden konnte.

Um zunächst zu den Halbderivaten der **a**-Reihe zu gelangen,

---

[1]) Stoermer und Laage B 54. 96 [1921].
Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1922].
[2]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1922].
[3]) Stoermer und Laage B. 54. 96 [1921].
[4]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1922].

wurde das neo-Truxinsäurediamid [5]) über das Chlorid dargestellt.

Durch die halbseitige Verseifung des Diamids mußte es gelingen, zu einer Amidsäure zu gelangen, da anzunehmen war, daß die Amidgruppe, die an isolierter Stelle steht, zuerst verseift würde. Dieses war auch der Fall, nur wurde mit der zur Verseifung einer Amidgruppe berechneten Menge alkoholischen Kalis keine neo-Truxin-**a**-amidsäure erhalten, sondern es trat eine Umlagerung ein, sodaß neben unverändertem neo-Diamid nur β-Truxinamidsäure (Smp. 195°) erhalten wurde. Wurde jedoch die 5fach berechnete Menge Alkali genommen, so konnte neben unverändertem neo-Diamid und neben der auch wieder gebildeten β-Truxinamidsäure die erwartete neo-Truxin-**a**-amidsäure erhalten werden. Es wurde versucht, direkt aus β-Truxinamidsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine Umlagerung zu erzielen; dieses Verfahren gelang und lieferte mit der 5fachen auf eine Carboxylgruppe berechneten Menge Alkali 30% neo-Truxin- **a**-amidsäure neben 70% unveränderter β-Amidsäure. Die Trennung der beiden Amidsäuren gelang durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze. Bei Verminderung der Alkalimenge wurde die Ausbeute an neo-Truxin-**a**-amidsäure geringer, bei Vergrößerung der Menge sank die Ausbeute an neo-Amidsäure ebenfalls stetig; es wurde dafür aber neben unveränderter β-Amidsäure freie β-Truxinsäure gefunden, die wohl durch Hydrolyse dieser leicht verseifbaren Amidsäure entstanden war. Ob die Bildung von neo-Truxin-**a**-amidsäure durch halbseitige Verseifung des Diamids nur über die β-Truxinamidsäure geht oder ob ein Gleichgewicht zwischen β- und neo-Amidsäure besteht, konnte nicht genau festgestellt werden. Da aber aus β-Truxinamidsäure durch Einwirkung von alkoholischem Kali neo-Truxin-**a**-amidsäure entsteht, ist wohl anzunehmen, daß primär immer erst β-Amidsäure gebildet wird, die sich dann weiter teilweise zur neo-**a**-Amidsäure umlagert. Letztere wurde von da an immer aus der leicht zugänglichen β-Amidsäure gewonnen. Daß sie zur neo-Reihe gehört, ergab sich durch Verseifung mit salpetriger Säure, wobei erfahrungsgemäß keine Umlagerungen eintreten.

Aehnliche Umlagerungen stickstoffhaltiger Derivate der Truxill- und Truxinsäurereihe sind schon früher mehrfach beobachtet worden. [6])

Durch Veresterung mit Diazomethan oder Methanol und Salzsäure entstand der neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-methylester (Smp. 213,5°), der wegen seiner geringen Schmelzpunktdifferenz mit der freien Amidsäure (Smp. 214°) bemerkenswert ist.

Der Aethylester wurde glatt durch Veresterung mit absolutem Alkohol und Salzsäure erhalten (Smp. 139°).

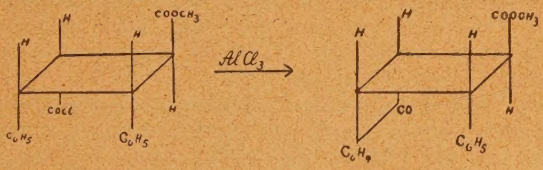
Um zur neo-Truxin-**b**-methylestersäure zu gelangen, konnten 2 Wege beschritten werden, die auch beide zum Ziele führten. Einmal wurde der neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-methylester mit salpetri-

[5]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1922].
[6]) Stoermer und Wegener B. 56 1685 [1923].
Stoermer und Klockmann B. 58. 1164 [1925].
Stoermer und Schmidt B. 58. 2717 [1925].

ger Säure verseift.. Die auf Wasserzusatz ausfallende einbasische Säure hatte den Schmelzpunkt 234°. Dieselbe Estersäure bildete sich durch partielle Veresterung von neo-Säure mit Methanol und Salzsäure in der Kälte. Die sterische Behinderung der einen Carboxylgruppe durch die beiden benachbarten Phenyle erschwerte eine Veresterung dieser Gruppe, sodaß nur die neo-Truxin-**b**-methylestersäure und nicht der Dimethylester entstand.

Die neo-Truxin-**b**-aethylestersäure wurde analog durch Verseifung von neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-aethylester mit salpetriger Säure erhalten (Smp. 123°).

Daß die obigen Estersäuren der **b**-Reihe angehören und damit auch die Amidsäure, von welcher ausgegangen wurde, tatsächlich sich von der **a**-Reihe ableitet, wurde überzeugend folgendermaßen bewiesen. Stoermer und Klockmann [7]) erhielten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ζ-Truxinsäurechlorid eine Ketonsäure, die um 1 Mol Wasser ärmer war als die ζ-Säure selbst; sie wurde als ζ-Halbtruxinonsäure bezeichnet. Ihre Entstehung ist so zu deuten, daß die dem Phenyl benachbarte Säurechloridgruppe mit diesem unter Salzsäureaustritt reagiert hatte. Da bei der neo-Truxinsäure ähnliche Verhältnisse vorlagen, wurde ihr Chlorid der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen. Aus dem mit Soda ausgezogenen Reaktionsprodukt wurde eine einbasische Säure gewonnen, die durch Oximbildung sich als Ketonsäure erwies. Daß tatsächlich die Säurechloridgruppe, die den Phenylen benachbart steht, mit einem von diesen reagiert haben mußte, wurde dadurch bewiesen, daß dann, als das neo-Truxin-**b**-methylestersäure-**a**-chlorid der Einwirkung von Aluminiumchlorid ausgesetzt wurde, der neo-Halbtruxinonsäure-methylester entstand, der mit dem aus der oben beschriebenen neo-Halbtruxinonsäure mit Diazomethan dargestellten Methylester keine Schmelzpunktdepression ergab. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

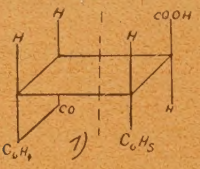



Um ganz sicher zu gehen, wurde auch das neo-Truxin-**a**-methylestersäure-**b**-chlorid, auf das später noch einzugehen ist, der Friedel-Crafts'schen Reaktion unterworfen; es gelang nicht, einen Truxinonsäureester zu erhalten, sondern das ganze Reaktionsgemisch verharzte. Auch durch Verseifen dieser Schmieren war eine Ketonsäure nicht zu gewinnen.

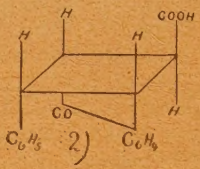
Durch trockene Destillation der neo-Halbtruxinonsäure wurde eine Spaltung des Moleküls herbeigeführt. Es bildete sich ein citronengelbes Sublimat und äußerst stechende, zu Tränen reizende Dämpfe entwickelten sich; letztere konnten durch Geruch als Indon (unveröffentlicht) identifiziert werden. Das gelbe Sublimat wurde

[7]) Stoermer und Klockmann B. 58. 1170 [1925].

nach dem Umkristallisieren farblos, schmolz bei 133° und gab mit Zimtsäure keine Schmelzpunktserniedrigung. Eine Spaltung in Indon und Zimtsäure kann aber nur im Sinne der hier angeführten Formel eintreten, ein neuer Beweis für die Richtigkeit der vorausgesetzten neo-Truxinsäureformel (1).



1)



2)

Die Bildung von Zimtsäure neben Indon bei dieser Spaltung dürfte auch hinlänglich beweisen, daß die Halbtruxinonsäurebildung tatsächlich entsprechend der angegebenen Formel verlaufen war und nicht etwa so, daß die CO-Gruppe mit dem diametral gegenüberstehenden Phenyl verbunden war (2). Uebrigens spaltet auch die Klockmannsche ζ-Halbtruxinonsäure sich ebenso in Indon und Zimtsäure (unveröffentlicht).

Somit waren das Halbamid der **a**-Reihe und die Halbester der **b**-Reihe gefunden und ihrer Konstitution nach bestimmt. Um nun zur neo-Truxin-**b**-amidsäure und den neo-Truxin-**a**-Estersäuren zu gelangen, mußte versucht werden, ähnlich wie bei der halbseitigen Verseifung des Diamids zu neo-**a**-Amidsäure, durch partielle Verseifung des Doppelesters der neo-Truxinsäure zur **a**-Estersäure und damit zum **b**-Amidsäure-**a**-ester und der freien neo-Truxin-**b**-amidsäure zu kommen.

Es wurde zunächst der neo-Truxinsäure-dimethylester (Smp. 127°) dargestellt. Es war anzunehmen, daß durch Einwirkung der berechneten Menge Alkali nur die freistehende Estergruppe verseift würde, eine Vermutung, die sich voll und ganz bestätigte; es wurde 30% neo-Truxin-**a**-methylestersäure Smp. 139° erhalten.

Derselbe Weg wurde zur Darstellung der neo-Truxin-**a**-aethylestersäure eingeschlagen, Smp. 163,5°.

Um zum neo-Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester zu gelangen, war es nur nötig, das Estersäurechlorid in Benzollösung mit Ammoniak umzusetzen. Die Reaktion verlief ohne Schwierigkeiten; der aus Aceton umkristallisierte neo-Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester schmolz bei 153,5°, und gab mit dem zufällig ebenfalls bei 153,5° schmelzenden β-Amidsäureester eine Schmelzpunkterniedrigung von 15°.

Der Weg, die gesuchte neo-Truxin-**b**-amidsäure zu erhalten, lag nun frei, wenn es gelang, die Estergruppe zu verseifen. Leider ging dieses auf keine Weise; durch Einwirkung von alkoholischem Kali trat vollständige Umlagerung zur β-Truxin-amidsäure ein, durch saure Verseifung mit einem Gemisch von Eisessig, Schwefelsäure und Wasser wurde teils neo-Truxin-**a**-methylestersäure erhalten, teils trat vollständige Verseifung zur neo-Truxinsäure ein; niemals aber wurde die Estergruppe allein verseift, die Amidgruppe, die hier an isolierter Stelle steht, wurde immer zuerst vor der

durch die Nachbarschaft der Phenyle geschützten Estergruppe angegriffen.

Da es unmöglich war, durch Verseifung des Amidesters zu der freien Amidsäure zu gelangen, wurde versucht, durch halbseitige Chlorierung der neo- Säure und nachfolgende Behandlung mit Ammoniak zu der gewünschten Amidsäure zu gelangen. Es war anzunehmen, daß bei der auf eine Carboxylgruppe berechneten Menge Thionylchlorid zuerst nur die freistehende Carboxylgruppe chloriert würde, wie diese selective Einwirkung sich auch bei den partiellen Veresterungen und Verseifungen gezeigt hatte. Diese Annahme bestätigte sich nicht ganz, da nicht nur die freistehende Carboxylgruppe angegriffen wurde, sondern stets ein Gemisch aus Dichlorid und **a**-und **b**-Chloridsäure entstand. Die Trennung des mit Ammoniak ausgefällten Produktes gestaltete sich zuerst sehr schwierig, da die Eigenschaften der erwarteten neo-Truxin-**b**-amidsäure noch völlig unbekannt waren; sie gelang jedoch mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeit der Ammonsalze in Alkohol. So konnte aus diesem Gemisch von neo-Säure, neo-**a**-Amidsäure und neo-**b**-Amidsäure die letztere isoliert werden.

Zur Kontrolle, ob die Säure tatsächlich der **b**-Reihe angehört, war es nur noch nötig, die Methyl- und Aethylester herzustellen. Diese mußten identisch sein mit den aus den neo-Truxin-**a**-methyl- bezw. -aethylester-**b**-chloriden erhaltenen Amidsäureestern, was auch durch Mischschmelzpunkte festzustellen war. Ferner gaben die **a**-Methyl- und **a**-Aethylestersäuren, die durch Verseifen der entsprechenden Amidsäure-**a**-ester mit salpetriger Säure erhalten waren, mit den durch partielle Verseifung der Diester gewonnenen Estersäuren keine Schmelzpunktsdepression.

Hiermit war die Kette der Untersuchungen geschlossen und somit auch das gesuchte **b**-Halbamid und die **a**-Estersäuren alle gefunden.

Beim Vergleich der Halbderivate der **a**- und **b**-Reihe ergibt sich folgendes Bild:

| | Smp. | | Smp. |
|---|---|---|---|
| **a**-Amidsäure | 214° | **b**-Amidsäure | 213° |
| **a**-Amidsäure-**b**-methylester | 213,5° | **b**-Amidsäure-**a**-methylester | 153,5° |
| **a**-Amidsäure-**b**-aethylester | 139° | **b**-Amidsäure-**a**-aethylester | 142° |
| **a**-Methylestersäure | 139° | **b**-Methylestersäure | 234° |
| **a**-Aethylestersäure | 163,5° | **b**-Aethylestersäure | 123° |

Es fällt auf, daß die **a**-Amidsäure und ihr Methylester fast denselben Schmelzpunkt haben, eine Anomalie, die ähnlich auch bei den ζ-Amid und Anilidsäuren und ihren Methylestern beobachtet wurde,[8]) wo außer dem **b**- Amidsäuremethylester alle anderen Methylester sogar höher schmolzen, als die zugehörigen Säuren. Eine weitere Merkwürdigkeit ist der Schmelzpunkt der **a**-Aethylestersäure, der höher liegt als der der **a**-Methylestersäure. Hierbei wäre auch noch auf den extrem hohen Schmelzpunkt der **b**-Methylestersäure hinzuweisen.

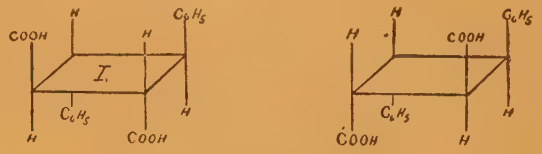
Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der **a**- und **b**-Derivate wäre

[8]) Stoermer und Klockmann B. 58. 1168 [1925].

zusammenfassend zu sagen, daß alle Estersäuren außer der **a**-Aethylestersäure und die **b**-Amidsäure ein in kalter 10%iger Sodalösung schwer bezw. sehr schwer lösliches Natriumsalz bilden. In kaltem Alkohol sind alle Halbderivate nicht sehr leicht löslich, am schwersten die **a**-Amidsäure. Ferner ist das Ammoniumsalz der **b**-Amidsäure in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, während das der **a**-Amidsäure erst nach starkem Einengen der alkoholischen Lösung ausfällt, ein Verhalten, wodurch die beiden Amidsäuren bequem voneinander getrennt werden konnten.

## II. Ueber den Abbau der δ-Truxinsäure.

Die früheren Untersuchungen [9]) über die sechs theoretisch möglichen Truxinsäuren hatten auf Grund von Spaltungsversuchen und Umlagerungen der Säuren ineinander ergeben, daß der δ-Truxinsäure als einer trans-Dikarbonsäure eine der beiden folgenden Formeln zukommen müsse:



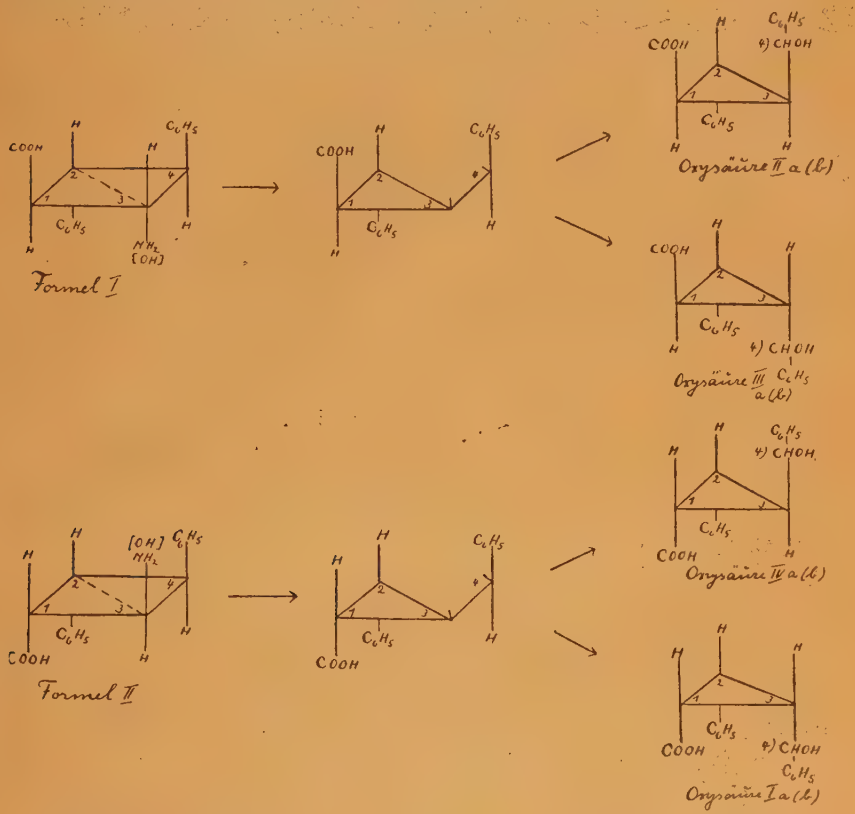

Da jedoch ein Truxinon der δ-Säure nicht erhalten werden konnte, ein Ergebnis, das mit der Formel II nicht in Einklang zu bringen ist, und die Gleichgewichtslage der schweren und leichten Gruppen bei Formel I als die stabilste erscheint, zumal alle bekannten Truxinonsäuren bei der Kalischmelze in die δ-Säure übergehen, war anzunehmen, daß Formel I die der δ-Truxinsäure entsprechende ist.

Eine klare Entscheidung konnte vielleicht herbeigeführt werden, wenn es gelang, beim Abbau der δ-Truxinsäure und Behandlung mit Nitrosylbromid zu den entsprechenden, von der Theorie geforderten, 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-karbonsäuren zu gelangen; allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die von der Reaktion nicht direkt berührten Gruppen genau dieselbe Stellung in Bezug auf die Ringfläche des Cyclopropanringes behielten, die sie vorher innegehabt hatten. Da durch die zahlreichen Arbeiten von Stoermer und seinen Schülern [10]) alle 8 möglichen stereoisomeren 3-Benzoxyl-2-phenyl-cyclopropan-1-karbonsäuren bekannt waren, konnten so die aus der δ-Aminosäure entstehenden Produkte verglichen werden.

Beim Behandeln der aus δ-Truxin-amidsäure durch Abbau entstehenden Aminosäure mit salpetriger Säure oder Nitrosylbromid müßten unter obiger Voraussetzung je nach der zu Grunde gelegten

[9]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1922].
[10]) Stoermer und Schenck B. 60. 2566 [1927].

Formel Oxysäure IIa (b) bezw. deren Lacton neben Oxysäure IIIa (b) oder Oxysäure Ia (b) bezw. deren Lacton neben Oxysäure IVa (b) erwartet werden. An Hand der folgenden Formeln über den Reaktionsverlauf wird dieses verständlich:




Das Ausgangsmaterial, die δ-Truxinsäure, wurde nach dem alten, von Stoermer und Scholtz[11]) verbesserten, Liebermannschen Verfahren[12]) zur Umwandlung von β- in die δ-Truxinsäure durch Verschmelzen mit der 8-fachen Menge Aetzkali erhalten. Um zu der zum Abbau erforderlichen δ-Truxin-amidsäure zu gelangen, wurde das Diamid mit Hilfe des Chlorides dargestellt; es zeigte sich bei der Reinigung, daß sich neben δ-Truxinsäure-diamid auch noch etwas ζ-Truxin-amidsäure neben geringen Mengen unveränderter δ-Säure gebildet hatte.

Die halbseitige Verseifung des Diamids mit alkoholischem Kali[13]) führte zur δ-Truxin-amidsäure. (Smp. 189°)

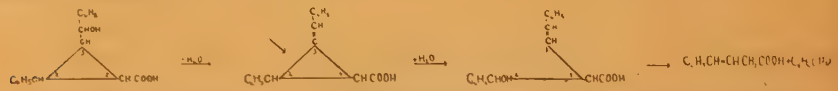
Durch Sättigen mit Kohlensäure konnte aus der beim Abbau der

[11]) Stoermer und Scholtz B. 54. 89 [1921].
[12]) Liebermann B. 22. 2250 [1889].
[13]) Stoermer und Klockmann B. 58. 1175 [1925].

Amidsäure erhaltenen schwach alkalischen Lösung die freie Aminocyclobutan-carbonsäure (Smp. 198°) gefällt werden. Zur Charakterisierung der Aminosäure wurde ihr Methylester dargestellt, Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Röhrchen 126°. Es zeigte sich jedoch, daß der freie Aminosäureester spätestens nach 3 Tagen zu einem Oel zerflossen war, während sein salzsaures Salz (Smp. 188°), von dem noch zu bemerken wäre, daß es einen intensiv pfefferartigen Geschmack hat, unbegrenzt haltbar ist. Ferner wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid die Monoacetyl-aminosäure (Smp. 228°) dargestellt, deren Methylester bei 105° schmolz.

Die freie Diphenyl-amino-cyclobutan-carbonsäure wurde mit einer aetherischen Lösung von Nitrosylbromid — die Anwendung von Nitrit führte nur zu sehr schlechten Ausbeuten und allein zu Oxysäure IIIa — behandelt. Ein kleiner Rückstand erwies sich als unveränderte Aminosäure, während beim Ausschütteln mit Bisulfitlauge zur Entfernung des überschüssigen Broms an der Trennungsschicht beider Flüssigkeiten sich eine größere Menge Tetrabromid des trans, trans-$\alpha,\delta$-Diphenyl-$\alpha,\gamma$-butadiens abschied. In der aetherischen Lösung fand sich neben Oel $3^t$-Benzoxyl-$2^t$-phenyl-cyclopropan-$1^c$-carbonsäure (Oxysäure IIIa), die durch Mischschmelzpunkt als solche identifiziert wurde. Das zurückgebliebene Reaktionsprodukt wurde mit Soda in die sauren und neutralen Bestandteile zerlegt. In dem Soda unlöslichen Anteil wurde neben trans, trans-$\alpha,\delta$-Diphenyl-$\alpha,\gamma$-butadien das Lacton der $3^c$-Benzoxyl-$2^t$-phenyl-cyclopropan-$1^c$-carbonsäure( Lacton II b) durch Verseifung mit alkoholischem Kali nachgewiesen.

In der Sodalösung befand sich neben viel Schmieren eine ungesättigte Säure, die bei 132° schmolz. Wurde sie mit Alkali erwärmt, war ein Geruch nach Benzaldelyd deutlich wahrzunehmen, und es wurde eine Säure vom Schmelzpunkt 86° erhalten, die sich durch Mischschmelzpunkt als $\beta$-Benzalpropionsäure (Phenylisocrotonsäure) identifizieren ließ. Ihre Entstehung wäre folgendermaßen zu denken:



Die beim Abbau der $\delta$-Truxinamidsäure zur Aminosäure mit Nitrosylbromid entstandenen Produkte Oxysäure IIIa und Lacton IIb bestätigen die früheren Vermutungen [14]) über die der $\delta$-Truxinsäure zuzuerteilende Konfigurationsformel. Da nur von den oben angeführten Formeln die Formulierung I zur Bildung von Oxysäure IIIa und Lacton IIb fähig ist, Oxysäure IVa (b) und Lacton Ia (b) auch nicht in der geringsten Menge gefunden wurde, ist der $\delta$-Truxinsäure die Formel I zuzuerteilen.

[14]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860. [1922].

## Experimenteller Teil.

### I. Zur Kenntnis der neo-Truxinsäure.

neo-Truxinsäure. Smp. 209°

Zur Darstellung größerer Mengen neo-Truxinsäure erwies sich das Verfahren von Stoermer und Bachér[15]), das auf der umlagernden Einwirkung höherer Temperatur auf β-Truxinsäure beruht, als das beste. 20 g β-Truxinsäure wurden mit 140 ccm Wasser im Autoclaven circa 6 Stunden auf 215—220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abfiltrieren 2 Mal mit 5%igem Alkohol ausgekocht, wobei durch etwas β-Säure verunreinigte neo-Truxinsäure in Lösung ging, die beim Erkalten wieder ausfiel. Nach dem Trocknen wurde die noch unreine neo-Säure in der 25fachen Menge Alkohol gelöst, über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet und die ausfallenden Ammonsalze 2mal mit Alkohol ausgekocht. Der unlöslich gebliebene Anteil gibt nach Auflösen in Wasser und Ansäuern reine neo-Truxinsäure (Smp 209°) Ausbeute 25%.

neo-Truxinsäure-diamid. Smp. 249°

Das Diamid wurde glatt mit Hilfe des Doppelchlorides der neo-Säure erhalten. Das Chlorid entstand nach Angabe von Hagge[16]) bei circa 5stündigem Kochen von 1 g der Säure mit 2 g Thionylchlorid in 10 ccm Benzol bis zum Klarwerden der Lösung. Zur Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids wurde mehrere Male mit frischem Benzol destilliert und in die nun Thionylchlorid freie Lösung, ohne das Chlorid zu isolieren, über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet; der ausgefallene Niederschlag wurde scharf abgesaugt und auf Tonplatten abgepreßt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde das Produkt in viel heißem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Erkalten kristallisierte das Diamid in feinen Schuppen langsam und fast vollständig aus; aus der eingeengten Mutterlauge fiel der Rest des Diamids rein aus. (Smp. 249°) Ausbeute quantitativ. Eine Probe des Diamids gab nach der Verseifung mit salpetriger Säure reine neo-Truxinsäure (Smp. 209°), durch Mischschmelzpunkt identifiziert.

Halbseitige Verseifung des neo-Truxinsäure-diamids zur neo-Truxin-a-amidsäure. Smp. 214°.

Die halbseitige Verseifung des neo-Truxinsäure-diamids wurde durch 10 Minuten langes Kochen mit 10%iger alkoholischer Kali-

[15]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860 [1927].
[16]) Stoermer und Bachér B. 55. 1860. [1927].

lauge vorgenommen und ergab je nach der angewandten Alkalimenge nur β-Amidsäure neben unverändertem Diamid oder ein Gemisch von β-Amidsäure, neo-a-Amidsäure und unverändertem Diamid.

1. Berechnete Menge Alkali: Neo-Säure-diamid (1 g) wurde 10 Minuten lang mit der zur halbseitigen Verseifung berechneten Menge alkoholischem Kali (0,19 g) gekocht, darauf in Wasser gegossen. Nach 12stündigem Stehen wurde vom unveränderten Diamid abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Die Säure hatte roh einen Schmelzpunkt von 190° unter Aufschäumen. Zur Reinigung wurde aus verdünntem Aceton oder besser über das sehr schwer lösliche Natrium- oder Ammonsalz umkristallisiert. Es entstand eine Säure vom Schmelzpunkt 194,5° unter Aufschäumen. Die Titration mit $^{n}/_{10}$ Na O H ergab eine einbasische Säure:

$C_{18}$ $H_{17}$ $O_3$ N (295,14)

0,1457 g Sbst.: Ber. : 4,94 ccm, gef. : 4,99 ccm $^{n}/_{10}$ Na 0H.

Da ein Aufschäumen beim Schmelzpunkt beobachtet wurde, wurde die Säure circa 20 Minuten auf 200° erhitzt; es entstand ein bei 224/225° schmelzendes Produkt, das, mit heißer Sodalösung behandelt, sich wieder in das Ausgangsmaterial (Smp. 194,5°) zurückverwandeln ließ. Zur Identifizierung des hochschmelzenden Produktes wurde eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Rast-schen Methode[17]) gemacht. Falls neo-Säure vorlag, konnte sich, da sie selbst als trans-Säure kein monomolekulares Imid zu bilden vermag, nur eine Imidsäure, aus 2 Molekeln Amidsäure entstanden, gebildet haben, deren Molekulargewicht $C_{36}$ $H_{32}$ $O_5$ $N_2$ = 572,28 sein müßte. Es wurde jedoch nur das Molekulargewicht eines monomolekularen Imids $C_{18}$ $H_{15}$ $O_2$ N = 277,14 gefunden, das sich später als β-Säureimid herausstellte

$C_{18}$ $H_{15}$ $O_2$ N (277,14)

1.) 0,0626 g Sbst. + 0,7639 g Campher. Mol. Gew. 285,0

2.) 0,0514 g Subst. + 0,5625 g Campher. Mol. Gew. 277,14

Gef. : Mittel 277,85; Ber. : 277,14.

Die Verseifung der bei 194,5° schmelzenden Substanz mit salpetriger Säure erbrachte eine Säure vom Schmelzpunkt 208°, die mit β-Truxinsäure keine Schmelzpunktsdepression, wohl aber mit neo-Säure auf 196°, gab. Mischschmelzpunkt mit β-Amidsäure gab keine Erniedrigung. Es war also bei der halbseitigen Verseifung mit der berechneten Menge Alkali neben unverändertem Diamid nur β-Amidsäure und Spuren von β-Säure festgestellt.

2. 5fache Menge Alkali: neo-Truxinsäurediamid (1 g) wurde mit der 5fachen zur halbseitigen Verseifung berechneten Menge alkoholischem Kali (0,95 g) wie oben behandelt. Das angesäuerte Reaktionsprodukt wurde in warmer 10%iger Sodalösung gelöst, woraus nach dem Erkalten das sehr schwer lösliche Natriumsalz der β-Amidsäure ausfiel. Nach dem Abfiltrieren wurde das alkalische Filtrat angesäuert und dieses Produkt aus heißem verdünn-

---

[17]) Rast B. 55. 1051 [1922].
Rast B. 60 473 [1927].

ten Aceton umkristallisiert (Smp. 214°), dünne weiße Nadeln. Die Titration ergab, daß die Säure einbasisch war.

$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,14)

0,1179 g Sbst. Ber.: 4,09 ccm, verbr.: 4,05 ccm $^n/_{10}$ Na OH.

Mischschmelzpunkt mit β-Amidsäure ergab eine Erniedrigung auf 188°. Durch Verseifung mit salpetriger Säure entstand neo-Truxinsäure (Smp. 209°)

Stickstoffbestimmung der neo-Amidsäure:

$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,14)

0,0756 g Sbst.: 3,10 ccm N (15°, 760 mm)

Ber.: 4,74% N Gef.: 4,86% N

Es ist also die erwartete neo-Truxin-**a**-amidsäure entstanden. Die Ausbeute an neo-Amidsäure zur β-Amidsäure steht im Verhältnis 1:1,4. Die neo-Truxin-**a**-amidsäure ist in kaltem Alkohol und Aceton schwer, in heißem leichter löslich; sie bildet ein in wässriger 10%iger Sodalösung leicht lösliches Natriumsalz, in Alkohol ein mäßig schwer lösliches Ammonsalz.

### Umlagerung der β-Truxin-amidsäure zur neo-Truxin-**a**-amidsäure.

Dieselbe neo-Truxin-**a**-amidsäure wurde erhalten, wenn β-Amidsäure mit der 5fachen auf eine Carboxylgruppe berechneten Menge Alkali 10 Minuten gekocht und wie oben aufgearbeitet wurde. Ausbeute: 30% neo-Amidsäure, der Rest war unveränderte β-Amidsäure. Auf diese Weise wurde späterhin die neo-Amidsäure dargestellt, da die β-Amidsäure leicht aus β-Säureanhydrid durch Ammoniak zu erhalten war.

### neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-methylester. Smp. 213,5°

Reine neo-Amidsäure wurde in Methanol gelöst und Diazomethan bis zur Gelbfärbung eingeleitet. Der Ester fiel, da er in kaltem Alkohol nur schwer löslich ist, schon während der Veresterung zum größten Teil aus; der Rest wurde mit Wasser ausgefällt. Mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert, lag der Schmelzpunkt bei 213,5°. Mischschmelzpunkt mit der freien neo-Truxin-**a**-amidsäure gab eine Erniedrigung auf 195°. Derselbe Ester wurde auch durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure aus der Amidsäure erhalten.

### neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-aethylester Smp. 139°

Reine neo-Truxin-**a**-amidsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet; der Ester fiel schon zum Teil aus der alkoholischen Lösung aus; der Rest auf Wasserzusatz. Mehrere Male aus heißem Alkohol oder Aceton umkristallisiert, schmolz der Aethylester bei 139°.

### neo-Truxin-**b**-methylestersäure. Smp. 234°.

Reiner neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-methylester wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und salpetrige Säure bis zur Grünfär-

bung eingeleitet. Nach circa 3stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen. Die ausfallende Säure, die bei 229/30° schmolz, wurde aus heißem Alkohol umkristallisiert; beim Erkalten fiel die Methylestersäure in kleinen farblosen Nadeln aus (Smp. 234°). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, leichter in der Hitze; mit kalter 10%iger Sodalösung fiel das schwer lösliche Natriumsalz aus. Zur Kontrolle wurde die entstandene Estersäure mit Diazomethan verestert, es wurde neo-Truxinsäure-dimethylester (Smp. 127°) erhalten. Die Titration der neo-Truxin-**b**-methylestersäure mit $^{n}/_{10}$ Na O H ergab eine einbasische Säure:

$C_{19}$ $H_{18}$ $O_4$ (310,14)

0,0638 g Sbst. Ber. : 2,05 ccm, verbr. : 2,02 ccm $^{n}/_{10}$ Na OH.

Dieselbe **b**-Methylestersäure wurde auch durch partielle Veresterung von neo-Truxinsäure erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die mit Wasser gekühlte methylalkoholische neo-Säurelösung und sofortiges Eingießen in Wasser nach der Sättigung. Es wurde so quantitativ nur die an exponierter Stelle stehende Carboxylgruppe verestert.

neo-Truxin-**b**-aethylestersäure. Smp. 123 °.

Durch Verseifung des neo-Truxin-**a**-amidsäure-**b**-aethylesters mit salpetriger Säure in Eisessiglösung fiel nach dem Verdünnen mit Wasser eine Rohsäure, Smp. 120° aus. Da sie ein schwer lösliches Natriumsalz — auch das Ammoniumsalz war schwer löslich — bildete, wurde sie über das Natriumsalz umkristallisiert (Smp. 123°). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Eisessig, leichter in der Hitze. Die Titration mit $^{n}/_{10}$ Na OH ergab eine einbasische Säure:

$C_{20}$ $H_{19}$ $O_4$ (323,16)

0,0635 g Sbst.: Ber.: 1,97 ccm, verbr.: 1,92 ccm $^{n}/_{10}$ Na OH.

neo-Halbtruxinonsäure[18]) Smp. 224°

2,5 g reine neo-Truxinsäure (Smp. 209°) wurde mit überschüssigem Thionylchlorid, das über Leinöl frisch destilliert war, in trockenem Benzol circa 5 Stunden bis zum Klarwerden der Lösung auf Siedetemperatur erhitzt. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde vom Benzol und überschüssigem Thionylchlorid restlos abdestilliert und das nun feste Chlorid in trockenem, frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit einem sehr großen Ueberschuß (5 g) fein pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt und circa 6 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand mit heißer verdünnter Salzsäure behandelt, wobei das zuerst ölige Produkt nach einigen Minuten zu einer festen braunen Masse erstarrte. Nach dem Zerreiben wurde mit heißer Sodalösung aufgenommen, ausgekocht, vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Das in Soda unlösliche Produkt war ein fast schwarzes Harz, aus dem noch eine geringe Menge Ketonsäure

[18]) Vgl. Stoermer und Klockmann B. 58. 1176 [1925].

durch Auskochen mit Wasser erhalten werden konnte. Der aus dem angesäuerten Filtrat ausgefallene Niederschlag war eine braune Kristallmasse, die bei 213° unscharf schmolz. Die Säure wurde im Mörser mit stark verdünnter Sodalösung verrieben und ausgelaugt, schließlich noch erwärmt, bis alles in Lösung gegangen war, mit Tierkohle gekocht, filtriert und angesäuert. Zur Reinigung wurde aus heißem verdünntem Aceton umkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt auf 224° stieg. Kleine farblose Kristallnadeln, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in der Kälte.

Die Titration mit $^n/_{10}$ Na OH ergab eine einbasische Säure:

$C_{18}$ $H_{14}$ $O_3$ (278,11)

0,0428 g Sbst.: Ber.: 1,54 ccm, verbr.: 1,57 ccm $^n/_{10}$ Na OH.

## Trockene Destillation der neo- Halbtruxinonsäure.

Ein Reagensglas wurde etwa zu $^1/_4$ mit neo- Halbtruxinonsäure angefüllt und vorsichtig über kleiner Flamme erhitzt. Es trat ein citronengelbes Sublimat auf, damit gleichzeitig wurde deutlich der charakteristische, äußerst stechende und zu Tränen reizende Geruch des Indons festgestellt. Nach dem Erkalten wurde das erstarrte Sublimat vorsichtig vom Glas entfernt, in Soda gelöst und angesäuert, (Smp. 133°). Durch Mischschmelzpunkt mit Zimtsäure wurde die entstandene Säure als diese identifiziert. Wie nach der Konfigurationsformel zu erwarten war, ist die Spaltung in Zimtsäure und Indon vor sich gegangen.

## neo- Halbtruxinonsäure-methylester. Smp. 124°

Reine neo- Halbtruxinonsäure wurde in Methanol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Am nächsten Morgen wurde in Wasser gegossen und abfiltriert. Gelbliche Kristalle, Smp. 120°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem verdünnten Aceton stieg der Schmelzpunkt des neo- Halbtruxinonsäure-methylesters auf 124°.

Derselbe neo- Halbtruxinonsäure-methylester wurde auch erhalten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf neo- Truxin-**b**-methylestersäure-**a**-chlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Die Aufarbeitung war dieselbe wie oben, nur war das Produkt in Soda unlöslich. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem heißen Aceton und Kochen mit Tierkohle schmolz der Ester scharf bei 124° und gab mit dem oben aus der Halbtruxinonsäure erhaltenen Ester keine Schmelzpunktsdepression.

## Oxim der neo- Halbtruxinonsäure. Smp.: Zersetzung beim Erwärmen.

0,1 g neo- Halbtruxinonsäure wurde mit 0,3 g Na OH in 5 ccm Wasser und 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ansäuern fiel das Oxim der neo- Halbtruxinonsäure aus, das aus verdünntem Aceton umkristallisiert wurde. Löslich in Alkohol und Aceton.

$C_{18}$ $H_{15}$ $O_3$ N (293,13)

0,0991 g Sbst. : 3,92 ccm N (14°; 764 mm)

Ber. : 4,78% N  Gef. : 4,73% N

neo- Truxinsäure-dimethylester. Smp. 127°

Der Methylester wurde nicht mit Dimethylsulfat [19]) dargestellt, sondern der Einfachheit halber mit Methanol und Salzsäure. Neo-Truxinsäure wurde in heißem Methylalkohol gelöst und in die noch heiße Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Während des Einleitens wurde je nach dem Sättigungsgrad von Zeit zu Zeit gekühlt. Dann wurde über Nacht stehen gelassen. Nach circa 12stündigem Stehen war der größte Teil des Esters in schönen langen Nadeln auskristallisiert, der Rest wurde auf Wasserzusatz ausgefällt. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol 127°; Ausbeute quantitativ.

Halbseitige Verseifung des neo- Truxinsäure-dimethylesters zur neo- Truxin-a-methylestersäure. Smp. 139°.

1 g Diester wurde mit der zur Verseifung einer Estergruppe berechneten Menge Alkali (0,17 g) in Alkohol über Nacht kalt stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde in Wasser gegossen, vom unveränderten Doppelester abfiltriert und das alkalische Filtrat angesäuert. Ausbeute 0,3 g Estersäure, 0,7 g unveränderter Ester. Das kristallwasserhaltige Rohprodukt schmolz bei 100°. Durch Lösen in warmer 10%iger Sodalösung und Erkaltenlassen wurde das schwerlösliche Natriumsalz der neo- Truxin-a-methylestersäure erhalten, woraus die Säure nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern rein gewonnen werden konnte. Schmelzpunkt nach vorsichtigem Trocknen bei langsam steigender Temperatur 139°. Das Trocknen war unbedingt nötig, da sonst das Kristallwasser nicht zu entfernen war. Die Titration mit $^{n}/_{10}$ Na OH ergab eine einbasische Säure:

$C_{19}$ $H_{18}$ $O_4$ (310,14)

0,0108 g Sbst. : Ber. : 0,35 ccm, verbr. : 0,36 ccm $^{n}/_{10}$ Na OH.

Zur Kontrolle, ob tatsächlich neo- Truxin-a-methylestersäure vorlag, wurde mit Diazomethan verestert, es entstand der Dimethylester, Smp. 127°.

neo- Truxinsäure-diaethylester. (ölig)

Der Diaethylester wurde durch Veresterung reiner neo- Truxinsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäure hergestellt. Wie auch Stoermer und Laage [20]) schon fanden, ist der Diaethylester nur als Oel zu erhalten, er wurde auch nach circa ½jährigem Stehen nicht kristallin.

Halbseitige Verseifung des neo- Truxinsäure-diaethylesters zur neo- Truxin-a-aethylestersäure, Smp. 163,5°

Der ölige Diaethylester der neo- Truxinsäure wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Alkali, die zur halbseitigen Verseifung ausreicht, versetzt und 12 Stunden stehen gelas-

[19]) Stoermer und Laage B. 54. 96. [1921].
[20]) Stoermer und Laage B. 54. 96. [1921].

sen. Danach wurde das Gemisch in Wasser gegossen. Es entstand eine Emulsion, die durch Filtrieren nicht zu trennen war. Sie wurde deshalb mit einem Gemisch von Benzol-Aether und Kochsalz kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit war die Lösung klar. Nach Trennung der Schichten wurde die wässrige Lösung angesäuert und das Produkt aus heißem, wenig verdünntem Alkohol umkristallisiert. Schöne Kristallnadeln, Schmelzpunkt der neo- Truxin-**a**-aethylestersäure 163,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, schwerer in der Kälte. Die Aethyl-**a**-Estersäure bildete im Gegensatz zur neo-Truxin-**b**-aethylestersäure in 10%iger Sodalösung ein leicht lösliches Natriumsalz. Auffallend ist der im Gegensatz zur **a**-Methylestersäure höhere Schmelzpunkt.

neo- Truxin-**b**-amidsäure. Smp. 213°.

Da der neo- Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester, der durch Chlorierung und Amidierung der neo-Truxin-**a**-methylestersäure bequem zugänglich war (vgl. unten), sich weder sauer noch alkalisch zur entsprechenden neo- Truxin-**b**-amidsäure verseifen ließ, sondern stets $\beta$-Amidsäure bezw. neo- Truxin-**a**-methylestersäure ergab, mußte hier nach einer anderen Methode zur Darstellung der **b**-Amidsäure gesucht werden. Sie fand sich in der halbseitigen Chlorierung der neo- Truxinsäure.

Reine neo- Truxinsäure (10 g) wurde mit der zur halbseitigen Chlorierung berechneten Menge Thionylchlorid, das frisch über Leinöl destilliert war, und einem Ueberschuß von 10% (zusammen 4,4 g) in Benzollösung circa 48 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war ein Geruch nach Thionylchlorid nicht mehr festzustellen und die Lösung sah klar aus. Sie wurde mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, das ausgefallene Gemisch scharf abgesaugt und auf Tonplatten abgepreßt. Darauf wurde mit Wasser und stark verdünnter Ammoniaklösung ausgelaugt. Der Rückstand schmolz bei 249° und wurde durch Mischschmelzpunkt als neo-Truxinsäure-diamid identifiziert (1,5 g). Das ammoniakalische Filtrat wurde angesäuert, das ausgefallene Produkt, das nach dem Trocknen bei 170—185° schmolz, wurde in viel Alkohol gelöst, mit trockenem Ammoniakgas das Ammonsalz ausgefällt und abfiltriert. In Wasser gelöst und angesäuert schmolz die entstandene Säure bei 206° und erwies sich durch Mischschmelzpunkt mit neo-Säure identisch (1,8g). Das alkoholische Filtrat der Ammonsalze wurde nun stark eingeengt und nochmals mit Ammoniak gesättigt, nach kurzer Zeit fiel in feinen Nadeln ein Ammonsalz aus; die freie Säure, die durch Lösen dieses abgesaugten Ammonsalzes in Wasser und Ansäuern erhalten wurde, war die gesuchte neo- Truxin-**b**-Amidsäure, Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus wenig verdünntem heißem Alkohol 213°. (3,2 g) Mischschmelzpunkt mit neo- Truxin-**a**-amidsäure vom Smp. 214° gab eine Depression auf 195°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer in der Kälte. In 10%iger Sodalösung bildet die Säure ein mäßig schwer lösliches Natriumsalz.

Das alkoholisch-ammoniakalische Filtrat des Ammonsalzes der **b**-Amidsäure wurde fast zur Trockene eingedampft, mit Wasser auf-

genommen, angesäuert und abfiltriert. In möglichst wenig heißem Alkohol gelöst fiel beim Erkalten neo- Truxin-**a**-amidsäure aus (1,3 g), während noch Spuren von **b**-Amidsäure in Lösung blieben.

Zur Kontrolle wurde die neo- Truxin-**b**-amidsäure mit salpetriger Säure verseift und die grüne Eisessiglösung nach einigem Stehen mit Wasser verdünnt. Die ausgefallene Säure schmolz bei 209° und gab mit neo- Truxinsäure keine Schmelzpunktsdepression, mit $\beta$-Säure dagegen sank der Schmelzpunkt auf 194°. Ferner wurde die Säure mit Diazomethan verestert, Smp. 153,5°. Dieser Ester erwies sich als identisch mit dem aus dem neo-Truxin-**a**-methylestersäure-**b**-chlorid durch Einwirkung von Ammoniak erhaltenem neo-Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester, da ein Mischschmelzpunkt keine Depression gab.

Stickstoffbestimmung der neo- Truxin-**b**-amidsäure:

$C_{18}H_{17}O_3N$ (295,14)

0,0713 g Sbst. : 2,9 ccm N (15°; 758 mm)

Ber. : 4,74% N Gef. : 4,81% N

neo- Truxin-**b**-amidsäure-**a**-methylester. Smp. 153,5°

neo-Truxin-**a**-methylestersäure wurde mit überschüssigem Thionylchlorid in Benzollösung circa 6 Stunden gekocht, bis alles in Lösung gegangen war. Nachdem mit frischem Benzol das unverbrauchte Thionylchlorid abdestilliert war, wurde in die Benzollösung über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung eingeleitet, der Niederschlag scharf abgesaugt und auf Tonplatten scharf abgepreßt. Das Rohprodukt, mit Wasser ausgewaschen, wurde schließlich aus heißem verdünntem Aceton umkristallisiert, beim Erkalten fielen kleine farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 153,5° aus. Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Eisessig, etwas schwerer in der Kälte. Derselbe Ester wurde durch direkte Veresterung der neo-Truxin-**b**-amidsäure gewonnen. (s. o.)

neo- Truxin-**b**-amidsäure-**a**-aethylester. Smp. 142°

Reine neo-Truxin-**b**-amidsäure wurde in absolutem Alkohol gelöst und trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach circa 12stündigem Stehen wurde in Wasser gegossen, filtriert und das Produkt aus wenig verdünntem heißem Alkohol umkristallisiert. Der neo-Truxin-**b**-amidsäure-**a**-aethylester fiel in schönen Nädelchen aus, Smp. 142°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwerer in der Kälte. Zur Kontrolle wurde eine Probe mit salpetriger Säure verseift, es resultierte eine Säure vom Schmelzpunkt 163,5°, die als neo-Truxin-**a**-aethylestersäure durch Mischschmelzpunkt identifiziert werden konnte.

## II. Ueber den Abbau der $\delta$-Truxinsäure.

$\delta$-Truxinsäure. Smp. 175°.

$\beta$-Truxinsäure wurde mit der 8fachen Menge Aetzkali zusammengeschmolzen, wobei mit der Temperatur nur so hoch gegangen wurde, daß die flüssige Schmelze weiß blieb: der Versuch wurde

abgebrochen, als die dünnflüssige Masse wieder dick und breiig wurde, womit die Umlagerung ihr Ende erreicht hatte.[21]) Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und angesäuert. Die zuerst ölige, aber bald erstarrende δ-Truxinsäure schmolz roh bei 172°, nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol rein bei 175°. Schwer löslich in siedendem Wasser und in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig.

δ-Truxinsäure-diamid. Smp. 224°.

300 g δ-Truxinsäure wurden in Benzol suspendiert und mit 240 g Thionylchlorid circa 5 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Chloridbildung beendet und alles in Lösung gegangen. Ohne das Chlorid zu isolieren, wurde die durch mehrfaches Destillieren mit frischem Benzol von überschüssigem Thionylchlorid befreite Lösung mit über Natronkalk getrocknetem Ammoniakgas gesättigt und der ausgefallene Niederschlag scharf abgesaugt und auf Tonplatten abgepreßt. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt mit viel Wasser ausgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand war reines δ-Säure-diamid, während das aus dem Filtrat durch Ansäuern erhaltene Produkt bei 190° schmolz. Da ein Gemisch von ζ-Amidsäure und δ-Säure denselben Schmelzpunkt zeigte, wurde die Substanz (24 g) bei 210° im Oelbad geschmolzen, bis keine Blasen mehr sichtbar waren. Die glasartig erstarrte Masse wurde nach dem Zerreiben mit kalter Ammonkarbonatlösung ausgelaugt, wobei das durch die Schmelze gebildete ζ-Truxinsäureimid (15 g), Smp. 168°, zurückblieb, während aus dem angesäuerten Filtrat 8,5 g reine δ-Truxinsäure (Smp. 175°) erhalten wurde.

δ-Truxin-amidsäure. Smp. 189°.

Die halbseitige Verseifung des Diamids gelang durch 10 Minuten langes Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge[22]). Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, vom unverändertem Diamid abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Aceton schmolz die δ-Truxin-amidsäure bei 189°; weiße Nadeln, sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Versuche zur Darstellung eines δ-Truxinons.

Trotz wiederholter vergeblicher Versuche,[23]) ein Truxinon der δ-Säure zu erhalten, wurde nochmals der Versuch unternommen, über das Chlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid ein Diketon zu erhalten. Es wurde ein braungefärbtes, in den meisten Lösungsmitteln nur sehr schwer lösliches Produkt erhalten, das weder durch Kristallisation noch Oximbildung identifiziert werden konnte.

---

[21]) Stoermer und Scholtz B. 54. 89. [1921].
[22]) Stoermer und Klockmann B. 58. 1175 [1925].
[23]) Stoermer und Bachér B. 55. 1863 [1922].
Stoermer und Klockmann B. 58. 1177 [1925].

Abbau der δ-Truxin-amidsäure nach A. W. Hofmann zur $2^c$-$4^t$-Diphenyl-$3^c$-amino-cyclobutan-$1^t$-carbonsäure. (δ-Truxinaminosäure, Smp. 198° unter Aufschäumen.).

2,95 g δ-Truxin-amidsäure ($^1/_{100}$ Mol.) wurden mit 40 ccm einer ½ normalen Hypochloridlösung, die nach Angaben von Graebe[24]) hergestellt war, versetzt. Die Temperatur betrug 35—38°, da eine Temperatursteigerung Zersetzung bewirken würde. Nach circa 2 Stunden war der Versuch beendet. Die Reaktionslösung wurde mit Salzsäure annähernd neutralisiert und in die noch schwach alkalische Lösung Kohlensäure zur Ausfällung der freien δ-Aminosäure eingeleitet. Ausbeute an δ-Aminosäure 70%; Smp. 198° unter Aufbrausen nach mehrmaligem Umkristallisieren aus heißem Methanol. Die Säure kristallisiert mit 3 $H_2O$, analog der α-Truxill-aminosäure.

$C_{17}$ $H_{17}$ $O_2$ N + 3 $H_2O$ (321,19)

0,1130 g Sbst. : 4,02 ccm N (14°, 766 mm)

Ber. : 4,36% N Gef. : 4,27% N

Die Aminosäure ist schwer löslich in Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Alkohol, Benzol, Aether, Ligroin, Petrolaether, Wasser. Mit konzentrierter Salzsäure übergossen fiel nach 12 Stunden Stehen das salzsaure Salz der Aminosäure aus, das, aus sehr wenig verdünnter heißer Salzsäure umkristallisiert, denselben Schmelzpunkt wie die freie Säure besitzt; d. h. die Salzsäure ist beim Erhitzen flüchtig und es hinterbleibt freie Aminosäure.

Um die Aminosäure wasserfrei zu bekommen, wurde sie in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd im Vakuum solange auf 100° erhitzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten war. Es zeigte sich aber, daß neben einer Farbveränderung, die von farblos über hellgrün nach gelb bis braun verlief, eine Zersetzung eingetreten war, da die Säure nach dem Trocknen bei 130—135° zu einem dunklen Oel zusammenlief und sich bei 160° zersetzte. Eine $H_2O$-Bestimmung konnte aus diesem Grunde nicht ausgeführt werden.

δ-Aminosäure-methylester. Smp. 126°.

2 g Aminosäure wurden mit Methanol übergossen und unter Eiskühlung 5 Minuten lang getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Nach circa 5stündigem Stehen fiel das salzsaure Salz des Aminosäuremethylesters zum größten Teil aus; Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Aether 188°. Das salzsaure Salz wurde in Wasser gelöst und der freie Aminosäureester tropfenweise unter Eiskühlung mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol lag der Schmelzpunkt im zugeschmolzenen Rohr bei 126° unter Zersetzung. Der freie δ-Truxinaminosäure-methylester war jedoch im Höchstfalle nur 3 Tage haltbar, er wurde nach und nach ölig, während das salzsaure Salz beständig war. Mit Diazomethan dargestellt, hatte der Ester dieselben Eigenschaften. Das salzsaure Salz schmeckte anhaltend stark pfefferartig, während der freie Aminosäureester geschmacklos war.

$C_{18}$ $H_{19}$ $O_2$ N (281,16)

0,1017 g Sbst. : 4,1 ccm N (13°, 768 mm)

Ber. : 4,98% N Gef. : 4,86% N.

---

[24]) Graebe B. 35. 2753 [1902].

δ-Truxin-monoacetyl-aminosäure. Smp. 228°.

2 g Aminosäure wurden 1 Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Lösen des Essigsäureanhydrids wurde das Produkt kristallin. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol schmolz die Mono-acetyl-aminosäure bei 228°; Ausbeute 2,1 g.

$C_{19}H_{19}O_3N$ (309,16)

0,1686 g Sbst. : 6,9 ccm N (13°, 748 mm)

Ber. : 4,53% N Gef.: 4,80% N.

δ-Truxin-mono-acetyl-aminosäure-methylester. Smp. 105°.

Die reine Mono-acetylaminosäure wurde mit einer frisch hergestellten Lösung von Diazomethan in Aether versetzt, bis alles in Lösung gegangen war und farblos aussah. Nach Verdunsten des Aethers resultierte ein Oel, das, in Methanol gelöst und mit wenig Wasser versetzt, kristallin wurde, Smp. 105°. Wurde der Ester mit Methanol und Salzsäure dargestellt, wurden nur zerfließende Kristalle vom Schmelzpunkt 97—104° erhalten.

Behandlung der δ-Truxin-aminosäure mit Nitrosylbromid.

Die erforderliche aetherische Lösung von Nitrosylbromid wurde hergestellt durch Auftropfenlassen von Salpetersäure (d = 1,2) auf Kupferspäne und Einleiten der NO-Dämpfe in eine Vorlage von Brom in Aether bei — 5 bis — 6° bis zur Sättigung.

15 g Aminosäure wurden in Aether suspendiert und in einem Kältebad auf —5 bis —6° gehalten. Unter stetem Umschütteln wurde in kleinen Portionen eine ebenfalls gekühlte aetherische Nitrosylbromidlösung, die mit 150 ccm Aether und 21 g Brom durch Sättigen mit Stickoxyd hergestellt war, hinzugefügt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging der größte Teil des Reaktionsproduktes in Lösung. Das Ungelöste wurde abfiltriert und war unveränderte δ-Aminosäure (4 g). Das klare Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Bisulfitlauge ausgeschüttelt. An der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten schieden sich verhältnismäßig viele Kristalle aus, Smp. unter Verkohlung 230° (2,5 g). Zur Identifizierung des Produktes wurde eine Probe mit Aceton und Zinkstaub ¾ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Es resultierten nach dem Filtrieren und Einengen große, sich fettig anfühlende Kristalltafeln, die bei 152° schmolzen und sich durch Mischschmelzpunkt als Diphenylbutadien erwiesen. Der bei 230° schmelzende Körper war also das Tetrabromid des trans, trans-α,δ-Diphenyl-α,γ-butadiens, das durch Reduktion mit Zinkstaub in den Kohlenwasserstoff selbt übergeht.[25])

Die aetherische, von Tetrabromid befreite Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und freiwillig verdunstet. Es resultierten Kristalle, die in viel Oel eingebettet waren. Durch Auswaschen mit Aether-Petrolaether, Lösen in Soda und Ausfällen mit Salzsäure wurde eine Säure, Smp. 185° (1,2 g), erhalten, die sich durch Mischschmelzpunkt als mit Oxysäure IIIa identisch erwies.

[25]) Stoermer und Schenck B. 60. 2585 [1927].

Aus dem öligen Rückstand konnte durch Behandlung mit Aether - Petrolaether kein kristallisiertes Produkt mehr isoliert werden; das Oel wurde deshalb in Aether aufgenommen und mit Sodalösung kräftig durchgeschüttelt. (vgl. unter B)

A. Beim Eindunsten der aetherischen Lösung entstanden große Kristalltäfelchen, die durch Behandlung mit Aether-Petrolaether von dem ihnen anhaftenden Oel befreit werden konnten, Smp. 152°, durch Mischschmelzpunkt als Diphenylbutadien identifiziert. (0,8 g)

Das herausgewaschene Oel wurde, da es nicht mehr zur Kristallisation zu bringen war, mit 10%igem alkoholischem Kali in der Kälte behandelt, da noch das Vorhandensein eines Lactons vermutet wurde. Nach 6stündigem Stehenlassen in der Kälte wurde in Wasser gegossen, wobei sich noch 0,2 g Diphenylbutadien abschieden. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und getrennt; aus dem Äther wurden aber nur Schmieren erhalten. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und ausgeaethert; beim freiwilligen Verdunsten des Aethers schieden sich in Oel eingebettete Kristalle aus, Smp. 168°, die, mit Aether-Petrolaether ausgewaschen, mit Oxysäure IIb keine Depression gaben. Zur Rückverwandlung der Oxysäure IIb in ihr Lacton wurde die Säure 3 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid gekocht und darauf in Wasser gegossen; nach einiger Zeit fiel das Lacton IIb, Smp. 112° kristallin aus. (0,7 g)

B. Die wässrig-alkalische Lösung wurde möglichst schnell unter Kühlung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten konnte nach mehrmaligem Auswaschen mit Xylol und Umkristallisieren aus Aether-Petrolaether eine ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 132° (1,2 g) isoliert werden. Wurde sie mit Natronlauge gekocht, spaltete sie Benzaldehyd ab und ergab Phenylisocrotonsäure, Smp. 86°, wie durch Mischschmelzpunkt festgestellt wurde.

Das Oel, aus dem die ungesättigte Säure isoliert war, konnte nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden.

### Behandlung der δ-Aminosäure mit Nitrit.

10 g δ-Aminosäure wurden mit grade soviel Ameisensäure versetzt, daß alles in Lösung ging. Dann wurde mit Aether überschichtet und unter stetem Rühren mit einem mechanischen Rührer 6,85 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzugefügt. Da auch noch nach 8 Tagen nur ein sehr geringer Teil der Aminosäure umgesetzt war, wurden noch 50 ccm Ameisensäure hinzugefügt, worauf innerhalb 12 Stunden die Reaktion beendet war. Die aetherische Lösung wurde abgehebert und sogleich mit wässriger Sodalösung durchgeschüttelt.

A. Durch Ausaethern der angesäuerten wässrigen Lösung und Eindunsten konnte nach dem Umkristallisieren aus Aether-Petrolaether neben viel Schmieren eine geringe Menge Oxysäure IIIa, Smp. 185° isoliert werden.

B. Die aetherische Lösung gab nur dunkelbraune Schmieren und Harze. Auch durch Verseifen mit alkoholischem Kali konnte keine Säure isoliert werden.

Als einziger wohldefinierter Körper konnte bei der Behandlung mit Nitrit nur Oxysäure IIIa isoliert werden; es muß daher dem Verfahren mit Nitrosylbromid der Vorzug gegeben werden.

## Lebenslauf.

Am 15. Juni 1904 wurde ich, Ernst Asbrand, als Sohn des Chemikers Dr. phil. Ernst Asbrand und seiner Ehefrau Lisa geb. Dobert in Hannover geboren. Ich besitze die Staatsangehörigkeit von Preußen und bin evangelisch-reformierter Konfession. Nach 3jährigem Besuch einer Vorschule trat ich in das Kaiserin-Auguste Victoria-Gymnasium zu Hannover-Linden ein und legte dort Ostern 1925 das Abiturientenexamen ab. Das S. S. 1925 verbrachte ich zum Studium der Chemie an der Technischen Hochschule zu München, siedelte dann nach Hannover zur dortigen Technischen Hochschule über, wo ich am Ende des W. S. 1927/28 das erste Verbandsexamen bestand. Ab S. S. 1928 setzte ich mein Studium an der Universität zu Rostock fort und bestand dort im S. S. 1929 mein 2. Verbandsexamen. Daran anschließend bearbeitete ich die vorliegende Dissertation.

Herrn Professor Dr. R. Stoermer spreche ich für die vielen Anregungen, die ich durch ihn erhalten habe, und für das stete Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen ganz ergebenen Dank aus.

Buchdruckerei G. Thiele, Lippstadt.